

# Festkörperstruktur und enantioselective Reaktionen eines 1-thiosubstituierten Propargyllithium-(–)-Sparte-in-Komplexes\*\*

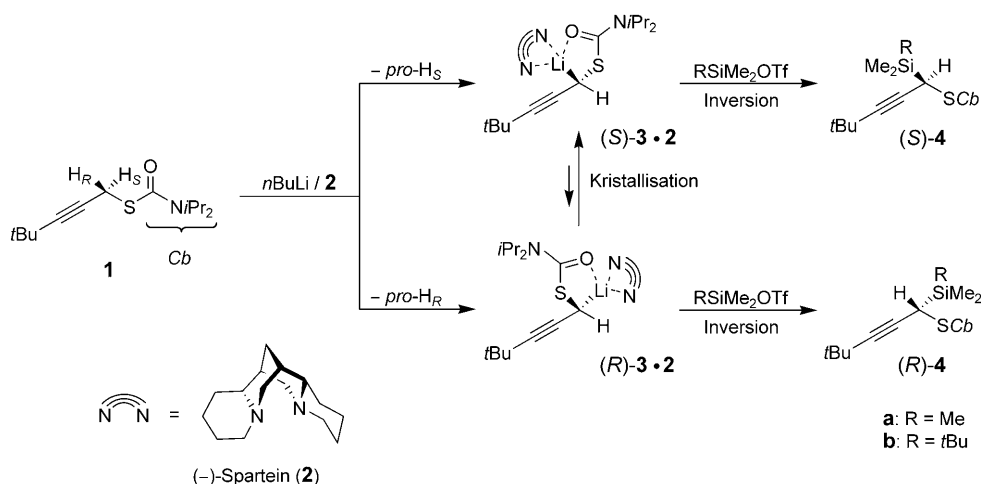
Ralf Otte, Roland Fröhlich, Birgit Wibbeling und Dieter Hoppe\*

Von Organolithium-(–)-Sparte-in-Komplexen, wertvollen Hilfsmitteln in der enantioselectiven Synthese,<sup>[1]</sup> konnten bisher nur wenige Festkörperstrukturen, sowohl mit chiralen<sup>[2]</sup> wie auch mit achiralen<sup>[3]</sup> Carbanionen, röntgenographisch aufgeklärt werden; unter diesen befindet sich allerdings kein  $\alpha$ -thiosubstituierter Carbanion-Komplex.<sup>[4,5]</sup> Chirale  $\alpha$ -Thioalkyllithium- und  $\alpha$ -Thiobenzyl-lithium-Komplexe racemisieren rasch,<sup>[6–9]</sup> was auf eine nur schwache Wechselwirkung zwischen Kation und Anion im Ionenpaar zurückgeführt wird.<sup>[10]</sup> Eine bemerkenswert hohe Konfigurationsstabilität weisen dagegen Alkyl-lithium-,<sup>[11]</sup> Benzyl-lithium-<sup>[12]</sup> und cyclische Allyl-lithium-Verbindungen<sup>[13]</sup> auf, die  $\alpha$ -Carbamoylthiosubstituenten tragen; ihre Stabilität beruht vermutlich auf einer effizienten Chelatisierung durch die *S*-(*N,N*-Dialkylcarbamoyl)-Gruppe. Zur asymmetrischen Deprotonierung und Substitution thiosubstituierter Verbindungen wurden in den letzten Jahren mehrere Arbeiten veröffentlicht.<sup>[14]</sup>

Wir haben nun die (–)-Sparte-in-vermittelte Lithiierung des Thiocarbamats **1** untersucht (Schema 1).<sup>[15]</sup> In Pentan bildete sich unterhalb von  $-30^{\circ}\text{C}$  ein Niederschlag des Komplexes (*S*)-**3**·**2**, der brauchbare Kristalle für eine Röntgenstrukturanalyse unter anomaler Dispersion lieferte (Abbildung 1).<sup>[16,17]</sup> Das Abfangen des Feststoffs mit Trimethyl-

silyltriflat (TMSOTf) ergab das Propargylsilan (*S*)-**4a** in 83 % Ausbeute mit  $\geq 95\%$  ee.<sup>[18]</sup> Auf ähnliche Weise erhielten wir mit *tert*-Butyldimethylsilyltriflat das kristalline Silan (*S*)-**4b** (64 % Ausbeute,  $\geq 95\%$  ee).<sup>[17,18]</sup> Eine Röntgenstrukturanalyse unter anomaler Dispersion belegt die *S*-Konfiguration von **4b** (Abbildung 2).<sup>[19]</sup> Wie für alle bekannten Silylierungen mesomeriestabilsierter  $\alpha$ -thiosubstituierter Carbanion-Lithium-(–)-Sparte-in-Komplexe erfolgte die Silylierung unter Stereoinversion.<sup>[12,9]</sup>

Die Verbindung (*S*)-**3**·**2** kristallisiert als monomerer Chelatkomplex mit einem tetragonal koordinierten Lithiumkation, das an das Carbanion-Zentrum, die Oxo-Gruppe und die beiden Stickstoffatome von (–)-Sparte-in gebunden ist (Abbildung 1). Das Carbanion-Zentrum an C1 ist *S*-konfiguriert; auch das stereogene Lithiumkation hat eine *S*-Konfiguration,



Schema 1. Asymmetrische Deprotonierung und Silylierung von **1**.

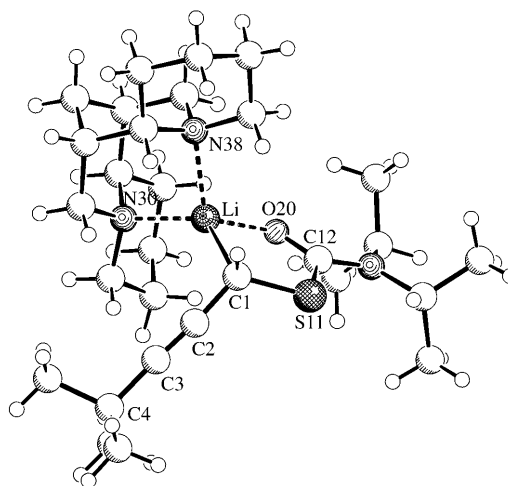


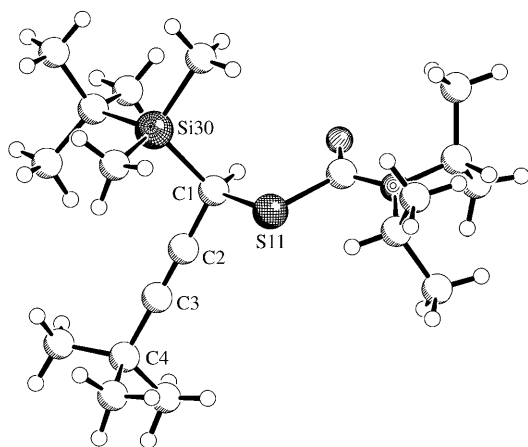
Abbildung 1. Molekülstruktur von (*S*)-**3**·**2** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel  $^{\circ}$ : Li–C1 217.3(10), Li–N30 203.8(9), Li–N38 205.0(9), Li–O20 189.7(9), C1–C2 141.7(7), C2–C3 119.8(7), C3–C4 149.5(8), C1–S11 176.1(5); N30–Li–N38 90.2(4), N30–Li–C1 127.8(4), N30–Li–O20 121.8(5), N38–Li–C1 115.1(4), N38–Li–O20 112.5(4), C1–Li–O20 91.0(4), Li–C1–S11 104.3(3), Li–C1–C2 103.3(4), S11–C1–C2 115.9(4), C1–C2–C3 175.2(5), C2–C3–C4 176.3(6), Li–C1–S11–C12  $-1.9(4)$ .

[\*] Dipl.-Chem. R. Otte, Dr. R. Fröhlich,<sup>[†]</sup> B. Wibbeling,<sup>[†]</sup> Prof. Dr. D. Hoppe  
Organisch-Chemisches Institut  
Westfälische Wilhelms-Universität Münster  
Corrensstraße 40, 48149 Münster (Deutschland)  
Fax: (+49) 251-83-36531  
E-mail: dhoppe@uni-muenster.de

[†] Röntgenkristallstrukturanalyse

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Ho 577/13-3 und SFB 424), dem Fonds der Chemischen Industrie (Stipendium für R.O.) und der International NRW Graduate School of Chemistry gefördert.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.



**Abbildung 2.** Molekülstruktur von (S)-4b im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: C1–C2 144.5(3), C1–S11 183.5(2), C1–Si30 190.6(2), C2–C3 120.3(3), C3–C4 147.1(3); C2–C1–S11 107.7(2), C2–C1–Si30 109.8(1), C3–C2–C1 176.2(3), C2–C3–C4 179.5(3).

wie es bereits für einen Allyllithium(–)-Sparteinkomplex gefunden wurde.<sup>[2b]</sup> Überraschenderweise ist C1 sp<sup>3</sup>-hybridisiert: Die Winkelsumme von Li–C1–S11, Li–C1–C2 und S11–C1–C2 beträgt 323.5(11)° (die idealisierten Werte sind 328.4° für sp<sup>3</sup> und 300.0° für sp<sup>2</sup>). Dies führt zusammen mit den Bindungslängen  $d_{\text{C1–C2}} = 141.7(7)$  und  $d_{\text{C2–C3}} = 119.8(7)$  pm zu dem Schluss, dass die Mesomeriestabilisierung der negativen Ladung nur eine sehr kleine Rolle spielt. Die Bindungslängen und -winkel im Bereich von C1 bis C3 sind für die Lithium-Verbindung (S)-3·2 und das Silan (S)-4b (Abbildung 2) überraschend ähnlich, was ebenfalls für das Fehlen einer Mesomeriestabilisierung in (S)-3·2 spricht.

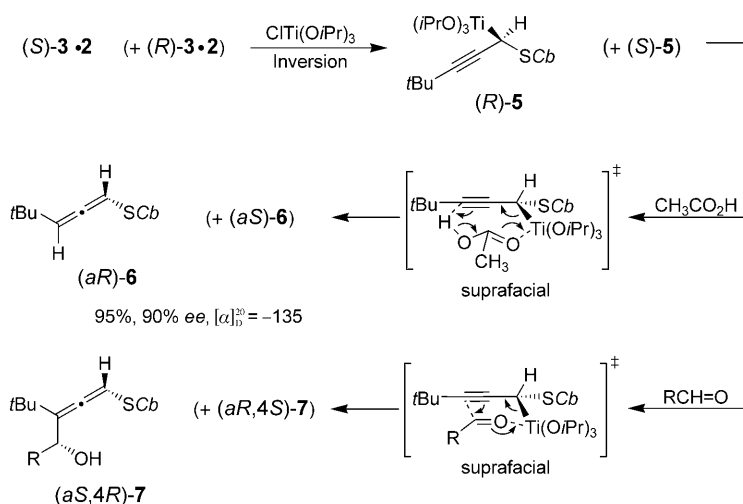
Die Bindung Li–C1 ist mit  $d_{\text{Li–C1}} = 217.3(10)$  pm relativ lang, und entsprechend sind die Bindungen zu (–)-Sparteinkomplex mit  $d_{\text{Li–N30}} = 203.8(9)$  und  $d_{\text{Li–N38}} = 205.0(9)$  pm kürzer als in lithiierten 2-Alkenylcarbamaten.<sup>[20]</sup> Theoretische Rechnungen zur energieärmsten Konformation von  $\alpha$ -thiosubstituierten Organolithium-Verbindungen<sup>[4c,14b,21]</sup> sagen eine antiperiplanare Stellung der Bindungen C1–Li und S11–C12 voraus. Der Chelatkomplex (S)-3·2 erzwingt allerdings einen Diederwinkel von Li–C1–S11–C12 im synperiplanaren Bereich (–1.9(4)°).

(S)-3·2 wird im festen Zustand mit ClTi(OiPr)<sub>3</sub> unter Stereo-inversion transmetalliert und bildet die Propargyltitan-Zwischenstufe (R)-5. Dies ergibt sich aus einigen suprafacialen Reaktionen, die während der Untersuchung des zu 1 analogen O-Carbamates (O für S) gefunden wurden.<sup>[22]</sup> Die Abfangreaktion von 5 mit einer Diethyletherlösung von Essigsäure bei –78°C ergibt das Allen (aR)-6 in 95% Ausbeute und mit 90% ee<sup>[23]</sup> (Schema 2). Die absolute Konfiguration von (aR)-6 wurde röntgenographisch, wiederum unter anomaler Dispersion, ermittelt (siehe Abbildung 3 in den Hintergrundinformationen).<sup>[17,24]</sup>

Die titanierte Zwischenstufe 5 wird bei –78°C leicht an Aldehyde addiert, wobei sich als Resultat eines Zimmerman-

Traxler-Übergangszustands diastereomerenreine, hoch enantiomerenangereicherte 1-thiosubstituierte 4-Hydroxy-1,2-alkadiene 7 mit (aS,4R)-Konfiguration bilden (Schema 2).<sup>[25]</sup> Mit Naphthalin-2-carbaldehyd wurde das Allen (aS,4R)-7a in 79% Ausbeute und mit 96% ee gewonnen;<sup>[26]</sup> die absolute Konfiguration folgt aus einer Röntgenkristallstrukturanalyse (siehe Abbildung 4 in den Hintergrundinformationen).<sup>[27,17]</sup>

Welcher Mechanismus führt zur Enantiomerenanreicherung?<sup>[28]</sup> Nach Lithiierung von 1 mit *n*BuLi/2 in Toluol bei –78°C wurden die in Lösung befindlichen Komplexe 3·2 nach einer Minute mit TMSOTf abgefangen und ergaben (S)- und (R)-4a im Verhältnis von 68:32 (36% ee); Ausbeute 84%. Das Verhältnis verändert sich nach zehnstündigem Rühren von 3·2 bei –78°C nur unwesentlich (71:29, 42% ee). Nachdem kristallines (S)-3·2 in Toluol gelöst und sechs Stunden bei –78°C gehalten worden war, bevor es mit TMSOTf versetzt wurde, blieb das Verhältnis (S)- zu (R)-4a unverändert ( $\geq 97.5:2.5$ ,  $\geq 95\%$  ee). Diese Versuche belegen eine nur geringe Präferenz für die Abstraktion von *pro*-H<sub>3</sub>



7	R =	Ausbeute [%]	d.r.	% ee	[α] <sub>D</sub> <sup>20</sup>
a	2-Naphthyl	79	≥ 98:2	96	–558
b	Phenyl	82	≥ 98:2	98	–466
c	Cyclohexyl	71	≥ 98:2	98	–77
d	2-Propyl	66	≥ 98:2	97	–27

**Schema 2.** Synthese von enantiomerenangereicherten 1-thiosubstituierten Allenen 6 und 7.

unter kinetisch gesteuerten Bedingungen und praktisch vollständige Konfigurationsstabilität bei –78°C. Nachdem das aufgelöste Kristallinat für zwei Stunden bei –30°C gerührt worden war, ergab die Silylierung ein Verhältnis von 71:29 (42% ee); dieser Wert liegt vermutlich nahe am thermodynamisch bestimmten Verhältnis von (S)- und (R)-3·2. Bei –30°C ist die Epimerisierung schnell genug, um eine Selektion durch die vollständige Kristallisation des vorherrschenden Diastereomers (S)-3·2 zu bewirken („dynamisch-thermodynamische Resolution“).<sup>[29,30]</sup>

Die hier vorgestellten Resultate geben nicht nur einen tiefen Einblick in die Struktur chiraler substituierter Propargyl-

gylithium-Ionenpaare und den stereochemischen Verlauf ihrer Reaktionen,<sup>[31,32]</sup> sondern bieten darüber hinaus einen effizienten Zugang zu hoch enantiomerenangereicherten Allenen.<sup>[33,34]</sup>

## Experimentelles

Die Synthese von (S)-3-2-Einkristallen erfolgte unter Argon in einem ausgeheizten Schlenk-Kolben. Eine klare Lösung von **1** (0.128 g, 0.50 mmol, 1.0 Äquiv.) und **2** (0.123 g, 0.53 mmol, 1.05 Äquiv.) in wasserfreiem Pentan (8 mL) wurde bei Raumtemperatur hergestellt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung auf  $-30^{\circ}\text{C}$  abgekühlt und *n*BuLi (0.34 mL, 0.55 mmol, 1.1 Äquiv.; 1.6 M in *n*-Hexan) langsam über einen Zeitraum von 5 min zugegeben. Nach Abschluss der Zugabe wurde das vorsichtige Rühren sofort beendet. Die leicht gelbliche, homogene Lösung wurde 1 h bei  $-30^{\circ}\text{C}$  gehalten, wonach sich erste winzige Kristalle bildeten. Deren Wachstum wurde durch allmähliches Verdampfen des Lösungsmittels im Vakuum (etwa 50 mbar) gefördert. Unter diesen Bedingungen bildeten sich nach ca. 4 h Kristalle von ausreichender Größe. Der Kolben wurde erneut mit Argon belüftet und die verbliebene überstehende Lösung vorsichtig entfernt. Die so erhaltenen Kristalle sind unter Argon unterhalb von  $0^{\circ}\text{C}$  stabil, zersetzen sich allerdings bei Raumtemperatur innerhalb weniger Stunden. In Lösung verläuft die Zersetzung wesentlich schneller.

Die experimentellen Details zu den Substitutionsreaktionen finden sich in den Hintergrundinformationen.

Eingegangen am 31. März 2005

Online veröffentlicht am 26. Juli 2005

**Stichwörter:** Allene · Asymmetrische Synthesen · Carbanionen · Lithierungen · Spartein

- [1] Übersichtsartikel: a) D. Hoppe, T. Hense, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2376; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2282; b) D. Hoppe, F. Marr, M. Brüggemann, *Top. Organomet. Chem.* **2003**, *5*, 61; c) P. Beak, T. A. Johnson, D. D. Kim, S. H. Lim, *Top. Organomet. Chem.* **2003**, *5*, 139; d) D. Hoppe, G. Christoph in *The Chemistry of Organolithium Compounds* (Hrsg.: Z. Rappoport, I. Marek), Wiley, Chichester, **2004**, S. 1055.
- [2] a) L. T. Bryne, L. M. Engelhardt, G. E. Jacobsen, W.-P. Leung, R. I. Papasergio, C. L. Raston, B. W. Skelton, P. Twiss, A. H. White, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1989**, 105; b) R. I. Papasergio, B. W. Skelton, P. Twiss, A. H. White, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1990**, 1161; c) M. Marsch, K. Harms, O. Zschage, D. Hoppe, G. Boche, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 338; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 321; d) G. Boche, M. Marsch, J. Harbach, K. Harms, B. Ledig, F. Schubert, J. C. W. Lohrenz, H. Ahlbrecht, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 1887; e) I. Hoppe, M. Marsch, K. Harms, G. Boche, D. Hoppe, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2328; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2158; f) I. Hoppe, D. Hoppe, M. Marsch, K. Harms, G. Boche, *Z. Kristallogr.* **1996**, *211*, 331; g) D. J. Pippel, G. A. Weisenburger, S. R. Wilson, P. Beak, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2600; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2522.
- [3] a) B. Ledig, M. Marsch, K. Harms, G. Boche, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 80; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 79; b) C. Strohmman, T. Seibel, K. Strohmfeldt, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 4669; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 4531; c) C. Strohmman, K. Strohmfeldt, D. Schildbach, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 13672; d) C. Strohmman, K. Strohmfeldt, D. Schildbach, M. McGrath, P. O'Brien, *Organometallics* **2004**, *23*, 5389; e) F. Marr, R. Fröhlich, D. Hoppe, *Tetrahedron: Asymmetry* **2002**, *13*, 2587.
- [4] Ausgewählte Kristallstrukturen: a) D. Seebach, R. Amstutz, J. D. Dunitz, *Angew. Chem.* **1981**, *93*, 487; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, *20*, 465; b) D. Seebach, T. Maetzke, R. K. Haynes, M. N. Paddon-Row, S. S. Wong, *Helv. Chim. Acta* **1988**, *71*, 299; c) W. Zarges, M. Marsch, K. Harms, W. Koch, G. Frenking, G. Boche, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 543.
- [5] Übersichtsartikel zu Strukturen von Organolithium-Verbindungen: T. Stey, D. Stalke in *The Chemistry of Organolithium Compounds* (Hrsg.: Z. Rappoport, I. Marek), Wiley, Chichester, **2004**, S. 47.
- [6] a) R. W. Hoffmann, T. Rühl, J. Harbach, *Justus Liebigs Ann.* **1992**, 725; b) H. Ahlbrecht, J. Harbach, R. W. Hoffmann, T. Ruhland, *Liebigs Ann.* **1995**, 211; c) R. K. Dress, T. Rölle, R. W. Hoffmann, *Chem. Ber.* **1995**, *128*, 673; d) R. W. Hoffmann, R. K. Dress, T. Ruhland, A. Wenzel, *Chem. Ber.* **1995**, *128*, 861.
- [7] a) H. J. Reich, R. R. Dykstra, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1489; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1469; b) H. J. Reich, R. R. Dykstra, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 7041; c) H. J. Reich, K. J. Kulicke, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6621; d) H. J. Reich, K. J. Kulicke, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 273.
- [8] R. W. Hoffmann, M. Julius, F. Chemla, T. Ruhland, G. Frenzen, *Tetrahedron* **1994**, *50*, 6049.
- [9] Übersichtsartikel: T. Toru, S. Nakamura, *Top. Organomet. Chem.* **2003**, *5*, 177.
- [10] T. Ruhland, R. W. Hoffmann, S. Schade, G. Boche, *Chem. Ber.* **1995**, *128*, 551.
- [11] B. Kaiser, D. Hoppe, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 344; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 323.
- [12] a) D. Hoppe, B. Kaiser, O. Stratmann, R. Fröhlich, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2872; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2784; b) O. Stratmann, B. Kaiser, R. Fröhlich, O. Meyer, D. Hoppe, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 423.
- [13] a) F. Marr, R. Fröhlich, D. Hoppe, *Org. Lett.* **1999**, *1*, 2081; b) F. Marr, R. Fröhlich, B. Wibbeling, C. Diedrich, D. Hoppe, *Eur. J. Org. Chem.* **2002**, 2970.
- [14] a) S. Nakamura, R. Nakagawa, Y. Watanabe, T. Toru, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 361; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 353; b) S. Nakamura, R. Nakagawa, Y. Watanabe, T. Toru, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 11 340; c) S. Nakamura, A. Furutani, T. Toru, *Eur. J. Org. Chem.* **2002**, 1690; d) S. Nakamura, Y. Ito, L. Wang, T. Toru, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 1581. Siehe auch Lit. [9].
- [15] **1** wurde über zwei Stufen, ausgehend von Thioessigsäure-S-(4,4-dimethylpent-2-ynyl)ester, durch dessen Reduktion mit LiAlH<sub>4</sub> zum entsprechenden Thiol und die anschließende Carbamoylierung mit *N,N*-Diisopropylcarbamoylchlorid hergestellt. Für die Synthese von Thioessigsäure-S-(4,4-dimethylpent-2-ynyl)ester siehe: X. Cao, Y. Yang, X. Wang, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I* **2002**, *22*, 2485.
- [16] Röntgenkristallstrukturanalyse von (S)-3-2: C<sub>29</sub>H<sub>50</sub>LiN<sub>3</sub>OS, *M* = 495.72, farbloser Kristall, 0.15 × 0.10 × 0.05 mm, *a* = 12.923(1), *b* = 13.038(1), *c* = 18.067(1) Å, *V* = 3044.1(4) Å<sup>3</sup>,  $\rho_{\text{ber.}}$  = 1.082 g cm<sup>-3</sup>,  $\mu$  = 11.09 cm<sup>-1</sup>, empirische Absorptionskorrektur (0.851 ≤ *T* ≤ 0.947), *Z* = 4, orthorhombisch, Raumgruppe *P*<sub>2</sub><sub>1</sub>2<sub>1</sub>2<sub>1</sub> (Nr. 19),  $\lambda$  = 1.54178 Å, *T* = 173 K,  $\omega$ - und  $\varphi$ -Scans, 14 321 Reflexe gemessen ( $\pm h$ ,  $\pm k$ ,  $\pm l$ ),  $[(\sin \theta)/\lambda] = 0.58 \text{ \AA}^{-1}$ , 4740 unabhängige (*R*<sub>int</sub> = 0.080) und 3417 beobachtete Reflexe [*I* ≥ 2σ(*I*)], 323 verfeinerte Parameter, *R* = 0.063, *wR*<sup>2</sup> = 0.147, Flack-Parameter 0.03(4), max. Restelektronendichte 0.24 (−0.26) e Å<sup>-3</sup>, Wasserstoffatome berechnet und als reitende Atome verfeinert.
- [17] Die Datensätze wurden mit Enraf-Nonius-CAD4- und Nonius-KappaCCD-Diffraktometern gemessen. Verwendete Programme: Datenaufnahme: EXPRESS (Nonius B. V., 1994) und COLLECT (Nonius B. V., 1998), Datenreduktion: MolEN (K. Fair, Enraf-Nonius B. V., 1990) und Denzo-SMN (Z. Otwinowski, W. Minor, *Methods Enzymol.* **1997**, *276*, 307), Absorptionskorrektur für CCD-Daten: Denzo (Z. Otwinowski, D. Borek, W.

- Majewski, W. Minor, *Acta Crystallogr. Sect. A* **2003**, 59, 228), Strukturlösung: SHELXS-97 (G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, 46, 467), Strukturverfeinerung SHELXL-97 (G. M. Sheldrick, SHELXL-97, Programm zur Verfeinerung von Kristallstrukturen, Universität Göttingen, **1997**), Graphik: SCHAKAL (E. Keller, Programm SCHAKAL-97, Universität Freiburg, **1997**). CCDC 267521 ((S)-**4b**), CCDC 267127 ((aR)-**6**), CCDC 267128 ((aS,4R)-**7a**) und CCDC 267129 ((S)-**3-2**) enthalten die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über [www.ccdc.cam.ac.uk/data\\_request/cif](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif) erhältlich.
- [18] Der Enantiomerenüberschuss von **4a** und **4b** wurde durch ein <sup>1</sup>H-NMR-Verschiebungsexperiment mit [Eu(hfc)<sub>3</sub>] bestimmt (hfc = 3-(Heptafluorpropylhydroxymethylen)-D-campherat).
- [19] Röntgenkristallstrukturanalyse von (S)-**4b**: C<sub>20</sub>H<sub>39</sub>NOSSi, *M* = 369.67, farbloser Kristall, 0.60 × 0.30 × 0.15 mm, *a* = 7.591(1), *b* = 12.809(1), *c* = 25.013(1) Å, *V* = 2432.1(4) Å<sup>3</sup>, ρ<sub>ber.</sub> = 1.010 g cm<sup>-3</sup>, μ = 16.84 cm<sup>-1</sup>, empirische Absorptionskorrektur (0.431 ≤ *T* ≤ 0.786), *Z* = 4, orthorhombisch, Raumgruppe *P*<sub>2</sub><sub>1</sub><sub>2</sub><sub>1</sub><sub>2</sub><sub>1</sub> (Nr. 19), λ = 1.54178 Å, *T* = 223 K, ω- und φ-Scans, 26685 gemessene Reflexe (±*h*, ±*k*, ±*l*), [(sinθ)/λ] = 0.58 Å<sup>-1</sup>, 3901 unabhängige (*R*<sub>int</sub> = 0.037) und 3870 beobachtete Reflexe [*I* ≥ 2σ(*I*)], 229 verfeinerte Parameter, *R* = 0.039, *wR*<sup>2</sup> = 0.108, Flack-Parameter 0.00(2), max. Restelektronendichte 0.41(−0.20) e Å<sup>-3</sup>, Wasserstoffatome berechnet und als reitende Atome verfeinert.
- [20] Theoretische Rechnungen: E.-U. Würthwein, D. Hoppe, *J. Org. Chem.* **2005**, 70, 4443.
- [21] a) J.-M. Lehn, G. Wipff, J. Demuynck, *Helv. Chim. Acta* **1977**, 60, 1239; b) P. von R. Schleyer, T. Clark, A. J. Kos, G. W. Spitznagel, C. Rhode, D. Arad, K. N. Houk, N. G. Rondan, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 6467; c) K. B. Wiberg, H. Castejon, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 10489.
- [22] C. Schultz-Fademrecht, B. Wibbeling, R. Fröhlich, D. Hoppe, *Org. Lett.* **2001**, 3, 1221.
- [23] Der Enantiomerenüberschuss von **6** wurde mittels chiraler GC bestimmt, Säule: β-Dex 325.
- [24] Röntgenkristallstrukturanalyse für (aR)-**6**: C<sub>14</sub>H<sub>25</sub>NOS, *M* = 255.41, farbloser Kristall, 0.45 × 0.25 × 0.10 mm, *a* = 12.369(1), *b* = 13.586(1), *c* = 29.363(1) Å, *V* = 4934.3(6) Å<sup>3</sup>, ρ<sub>ber.</sub> = 1.635 g cm<sup>-3</sup>, μ = 16.35 cm<sup>-1</sup>, empirische Absorptionskorrektur (0.527 ≤ *T* ≤ 0.854), *Z* = 12, orthorhombisch, Raumgruppe *P*<sub>2</sub><sub>1</sub><sub>2</sub><sub>1</sub><sub>2</sub><sub>1</sub> (Nr. 19), λ = 1.54178 Å, *T* = 223 K, ω- und φ-Scans, 27969 gemessene Reflexe (±*h*, ±*k*, ±*l*), [(sinθ)/λ] = 0.58 Å<sup>-1</sup>, 7697 unabhängige (*R*<sub>int</sub> = 0.058) und 6559 beobachtete Reflexe [*I* ≥ 2σ(*I*)], 481 verfeinerte Parameter, *R* = 0.049, *wR*<sup>2</sup> = 0.121, Flack-Parameter −0.00(2), max. Restelektronendichte 0.23(−0.14) e Å<sup>-3</sup>, Wasserstoffatome berechnet und als reitende Atome verfeinert.
- [25] a) D. Hoppe, C. Riemenschneider, *Angew. Chem.* **1983**, 95, 64; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, 22, 54; b) D. Hoppe, C. Gonschorrek, D. Schmidt, E. Egert, *Tetrahedron* **1987**, 43, 2457.
- [26] Der Enantiomerenüberschuss von **7a–d** wurde mittels chiraler HPLC bestimmt, Säule: Chira Grom-2, Lösungsmittel: Hexan/2-Propanol.
- [27] Röntgenkristallstrukturanalyse für (aS,4R)-**7a**: C<sub>25</sub>H<sub>33</sub>NO<sub>2</sub>S, *M* = 411.58, farbloser Kristall, 0.25 × 0.20 × 0.20 mm, *a* = 6.066(1), *b* = 22.381(3), *c* = 8.598(1) Å, β = 90.99(1)°, *V* = 1167.1(3) Å<sup>3</sup>, ρ<sub>ber.</sub> = 1.171 g cm<sup>-3</sup>, μ = 13.74 cm<sup>-1</sup>, empirische Absorptionskorrektur (0.725 ≤ *T* ≤ 0.771), *Z* = 2, monoklin, Raumgruppe *P*<sub>2</sub><sub>1</sub> (Nr. 4), λ = 1.54178 Å, *T* = 223 K, ω/2θ-Scans, 2666 gemessene Reflexe (−*h*, +*k*, ±*l*), [(sinθ)/λ] = 0.62 Å<sup>-1</sup>, 2440 unabhängige (*R*<sub>int</sub> = 0.049) und 2104 beobachtete Reflexe [*I* ≥ 2σ(*I*)], 270 verfeinerte Parameter, *R* = 0.039, *wR*<sup>2</sup> = 0.107, Flack-Parameter 0.00(2), max. Restelektronendichte 0.20(−0.23) e Å<sup>-3</sup>, Wasserstoffatome berechnet und als reitende Atome verfeinert.
- [28] A. Basu, S. Thayumanavan, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 740; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 716.
- [29] a) P. Beak, D. R. Anderson, M. D. Curtis, J. M. Laumer, D. J. Pippel, G. A. Weisenburger, *Acc. Chem. Res.* **2000**, 33, 715; b) J. Clayden, L. W. Lai, M. Helliwell, *Tetrahedron* **2004**, 60, 4399.
- [30] Erste Anwendung für chirale Carbanionen: D. Hoppe, O. Zschage, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 67; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 67.
- [31] Für NMR-Untersuchungen siehe: H. J. Reich, J. E. Holladay, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 8470.
- [32] Keine Festkörperstruktur für eine η<sup>1</sup>-2-Alkynyllithium-Verbindung wurde bisher veröffentlicht laut F. H. Allen, *Acta Crystallogr. Sect. B* **2002**, 58, 380; Version 1.7 (Dezember 2004).
- [33] Kürzlich erschienene Übersichtsartikel: a) A. Hoffmann-Röder, N. Krause, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 1216; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 1196; b) N. Krause, A. S. K. Hashmi, *Modern Allene Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, **2004**; c) N. Krause, A. Hoffmann-Röder, *Tetrahedron* **2004**, 60, 11671.
- [34] Die Methode ist ebenfalls auf weitere S-2-Alkynylthiocarbamate anwendbar: R. Otte, unveröffentlichte Ergebnisse.